

© EPODOC / EPO

PN - JP10152554 A 19980609
 PD - 1998-06-09
 PR - JP19960324859 19961121
 OPD- 1996-11-21
 TI - **COMPOSITION CURABLE** BY ENERGY RAY AND ITS CURED PRODUCT
 IN - TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU KK
 IC - C08G65/18

© WPI / DERWENT

TI - Energy ray-**curable** compsns. giving good lustre - containing **oxetane** ring-containing compounds, **sulphonium** salts and **pigments**
 PR - JP19960324859 19961121
 PN - JP10152554 A 19980609 DW199833 C08G65/18 009pp
 PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK
 IC - C08G65/18
 AB - J10152554 Energy ray-**curable** compsns. contain: (A) **oxetane** ring-contg. cpds.; (B) **sulphonium** salts having a max. molar extinction coefft. of at least 100 at a wavelength of 360-500 nm as photocation polymerisation **initiators**; and (C) **pigments**.
 - ADVANTAGE - The **curable** compsns., though contg. **pigments**, have good curability. Cured prods. of the compsns. (claimed) have good lustre.
 - (Dwg. 0/0)
 OPD- 1996-11-21
 AN - 1998-381313 [33]

© PAJ / JPO

PN - JP10152554 A 19980609
 PD - 1998-06-09
 AP - JP19960324859 19961121
 IN - TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU CO LTD
 TI - **COMPOSITION CURABLE** BY ENERGY RAY AND ITS CURED PRODUCT
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject **composition** capable of exhibiting excellent curability by compounding a compound containing **oxetane** ring and a photo- cationic polymerization **initiator** consisting of a **sulphonium** salt having a maximum molar extinction coefficient higher than a specific level at a wavelength within a specific range.
 - SOLUTION: This **composition** contains (A) a compound having **oxetane** ring, (B) a photo-cationic polymerization **initiator** consisting of a **sulphonium** salt having a maximum molar extinction coefficient of ≥ 100 in a wavelength range of 360nm to 500nm and (C) a **pigment** as an arbitrary component. Especially preferable example of the component B is a **sulphonium** salt having thioxanthone structure. The ratios of the components A and B in the **composition** are preferably 20-99.9wt.% and 0.1-20wt.%, respectively. The amount of the component C is preferably 0-200 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the sum of the other components. Especially, a **pigment-colored** cured product having excellent curability, gloss, etc., and exhibiting excellent physical properties can be produced from the **composition**.
 I - C08G65/18

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152554

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 65/18

識別記号

F I

C 0 8 G 65/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-324859

(22) 出願日 平成8年(1996)11月21日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 顔料系で特に硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 オキセタン環を有する化合物(A)と波長360nm~500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(B)及び任意成分として顔料(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

X: 1, 2, 5, 7,

【特許請求の範囲】

【請求項1】オキセタン環を有する化合物(A)と波長360nm～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(B)及び任意成分として顔料(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】請求項1記載のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(B)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】請求項1及び2に記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関し、更に詳しくは、紫外線又は電子線等の放射線を照射することにより硬化するカチオン重合性組成物及びその硬化物に関する。特に顔料を含む組成物において、硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号等に記載されている。加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭56-152833号、特開昭58-37003号、特開昭63-223002号、特開平2-178319号、特開平3-17119号などが知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物について、特開平2-196812号などに記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記に述べたように光照射又は光照射と熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物は、種々検討されているが、顔料を含有してなる組成物に関する硬化性が不十分であり、改善の提案も十分ではない。又、光重合性組成物の使用分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な組成物の提供は重要である。

【0004】

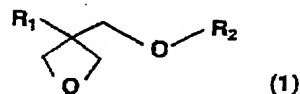
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、オキセタン環を有する化合物と波長360nm～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤を含有させることにより、硬化性に優れた、特に顔料を含有する組成物においても硬化性の優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、(1)オキセタン環を有する化合物(A)と波長360nm～500nmの

間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(C)及び任意成分として顔料(D)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(2)(1)項記載のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤(C)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(3)(1)項及び(2)項に記載の組成物の硬化物に関する。

【0005】本発明の実施にあたって、好ましいオキセタン環を有する化合物(A)の具体例としては、例えば、オキセタン環を分子中に1～10個有するものが好ましく、特に、分子中に1～5個有するものが好ましい。1個のオキセタン環を有する化合物としては、例えば、下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

【0006】

【化1】

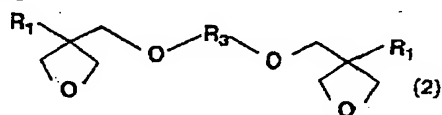


【0007】(式(1)中、R₁は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基等のC₁～₆のアルキル基、C₁～₆のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。R₂は、C₁～₆のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基あるいは3-ブテニル基等のC₂～₆のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基あるいはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基あるいはブチルカルボニル基等のC₂～₆のアルキルカルボニル基、C₂～₆のアルコキシカルボニル基、又はC₂～₆のN-アルキルカルバモイル基等である。)

【0008】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0009】

【化2】

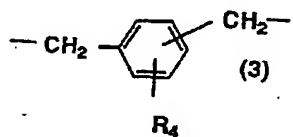


【0010】(式(2)中、R₁は、前記式(1)中のR₁と同様の基である。R₃は、例えば、エチレン基、プロピレン基あるいはブチレン基等の線状あるいは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基あるいはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状あるいは分枝状ポリ

(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基あるいはブテニレン基等の線状あるいは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 R_3 は、下記式(3)、(4)、(5)で示される基から選択される多価基でもある。)

【0011】

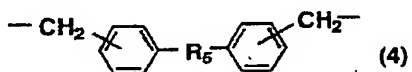
【化3】



【0012】(式(3)中、 R_4 は、水素原子、 $C_1 \sim 4$ のアルキル基、 $C_1 \sim 4$ のアルコキシ基、塩素原子あるいは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。)

【0013】

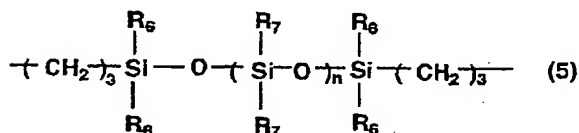
【化4】



【0014】(式(4)中、 R_5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 又は $C(CH_3)_2$ である。)

【0015】

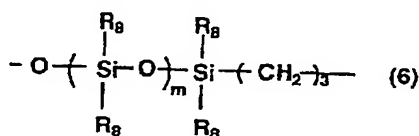
【化5】



【0016】(式(5)中、 R_6 は $C_1 \sim 4$ のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0~2000の整数であり、組成物の塗膜が高い表面硬度を要求される場合には、 n が0~6であることが好ましく、組成物の塗膜が高い引張強さを要求される場合には、 n が100~200であることが好ましい。 R_7 は $C_1 \sim 4$ のアルキル基、又はアリール基である。 R_7 は、下記式(6)で示される基から選択される多価基でもある。)

【0017】

【化6】

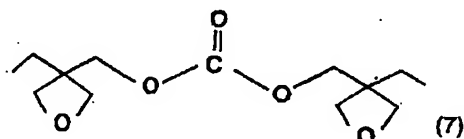


【0018】(式(6)中、 R_8 は $C_1 \sim 4$ のアルキル

基、又はアリール基である。 m は、0~100の整数である。) 2個のオキセタン環を有する具体例としては、下記式(7)及び(8)で示される化合物等が挙げられる。

【0019】

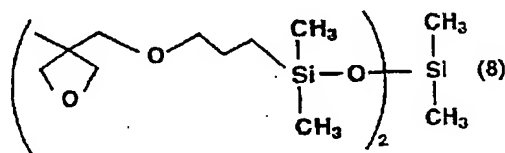
【化7】



【0020】(式(7)で示される化合物は、式(2)において、 R_1 がエチル基、 R_3 がカルボニル基である化合物である。)

【0021】

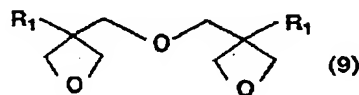
【化8】



【0022】(式(8)で示される化合物は、一般式(2)において、 R_1 がエチル基、 R_3 が式(5)で R_6 及び R_7 がメチル基、 n が1である化合物である。) 2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(9)で示される化合物がある。

【0023】

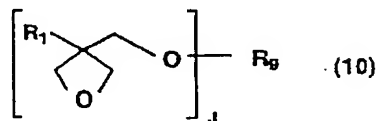
【化9】



【0024】(式(9)中、 R_1 は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。) 3~4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0025】

【化10】

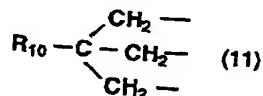


【0026】(式(10)において、 R_1 は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 R_9 は、例えば下記(11)~(13)で示される基等の炭素数1~12の分枝状アルキレン基、下記式(14)で示される

基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記式(15)で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。Jは3又は4である。

【0027】

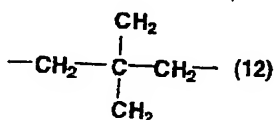
【化11】



【0028】(式(11)中、 R_{10} は、メチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。)

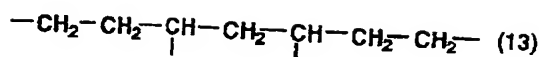
【0029】

【化12】



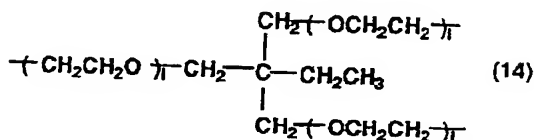
【0030】

【化13】



【0031】

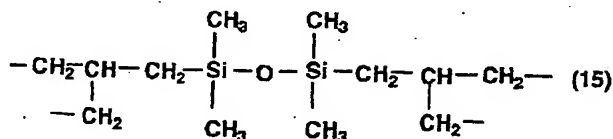
【化14】



【0032】(式(14)中、 n は1~10の数である。)

【0033】

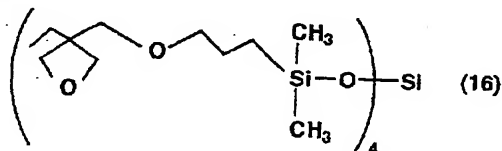
【化15】



【0034】3~4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

【0035】

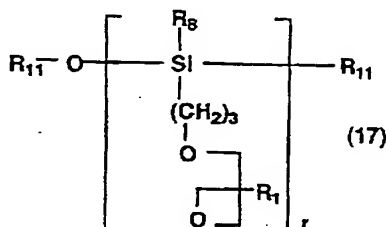
【化16】



【0036】さらに、上記した以外の1~4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

【0037】

【化17】



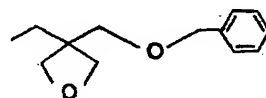
【0038】(式(17)中、 R_8 は式(6)におけるものと同様の基である。 R_{11} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1~4である。)

【0039】本発明で使用するオキセタン化合物のより

好ましい例としては、以下に示す化合物がある。

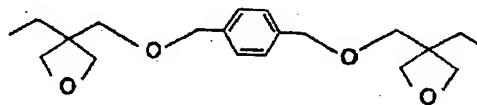
【0040】

【化18】



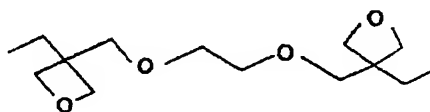
【0041】

【化19】



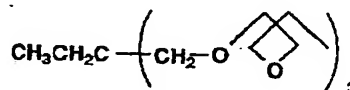
【0042】

【化20】



【0043】

【化21】

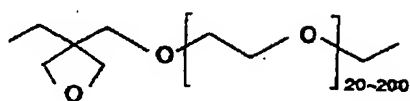


【0044】又、これら以外にも、分子量1000~5000程度の高分子量を有する、1~5個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例

えば以下の化合物が挙げられる。

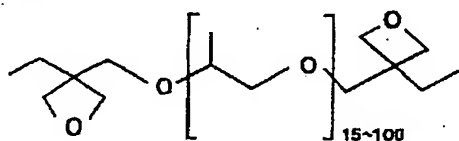
【0045】

【化22】



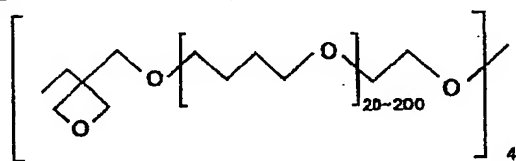
【0046】

【化23】



【0047】

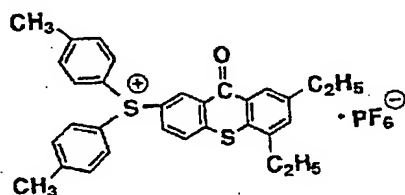
【化24】



【0048】本発明の成分(B)である波長360nm～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤とは、光照射のみにより分解し、カチオン重合が開始するものであり、その例として下記のようなものを挙げられる。例えば、

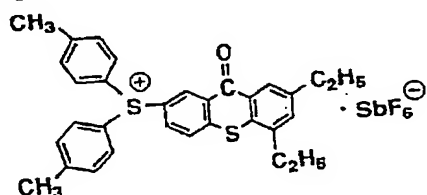
【0049】

【化25】



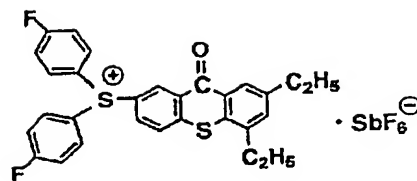
【0050】

【化26】



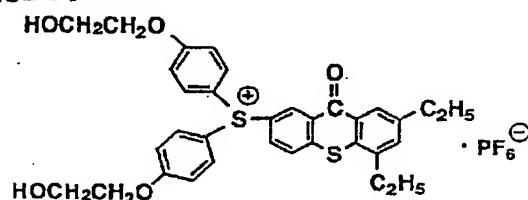
【0051】

【化27】



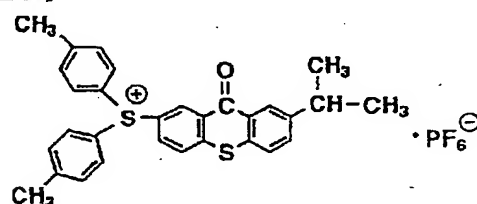
【0052】

【化28】



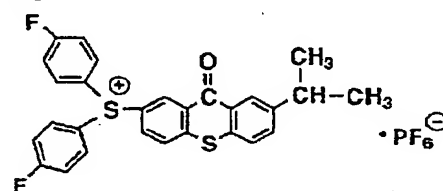
【0053】

【化29】



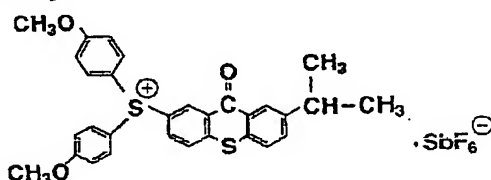
【0054】

【化30】



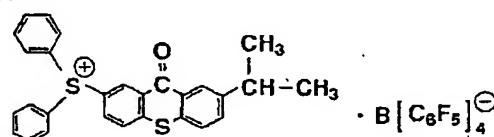
【0055】

【化31】



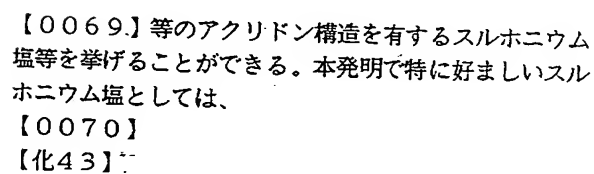
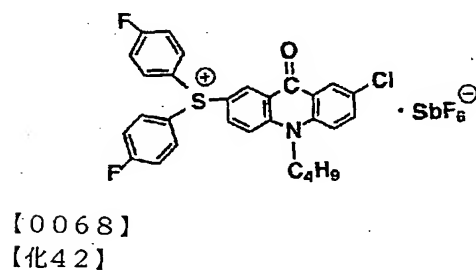
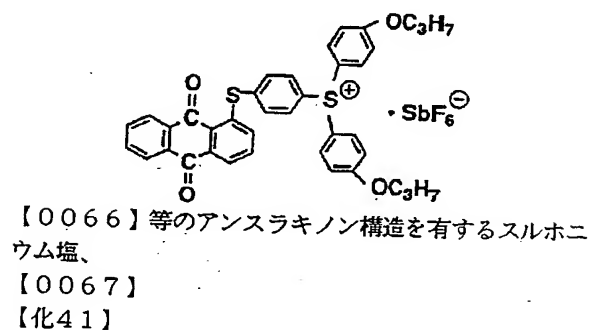
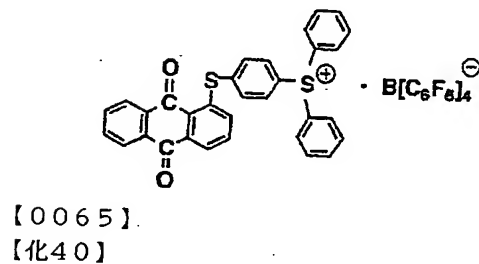
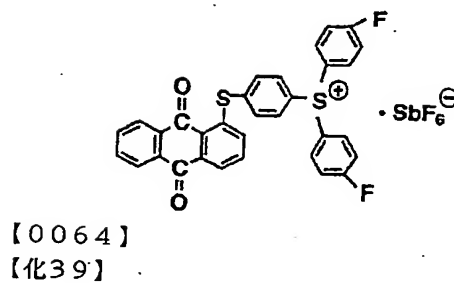
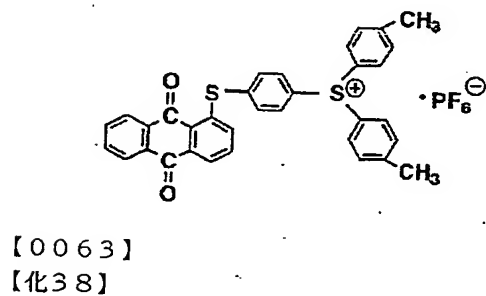
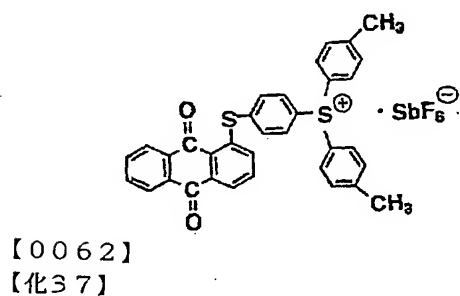
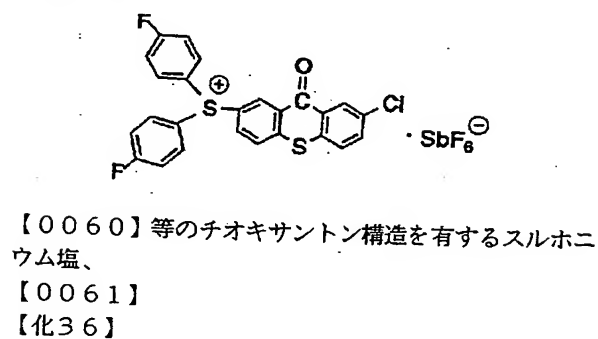
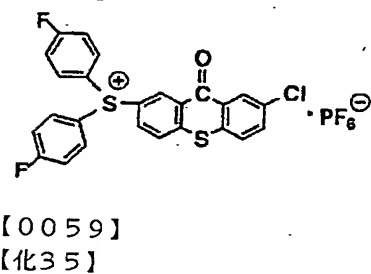
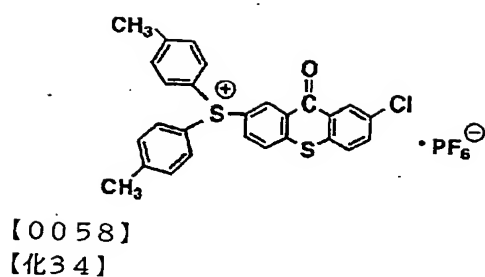
【0056】

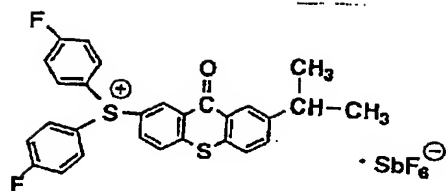
【化32】



【0057】

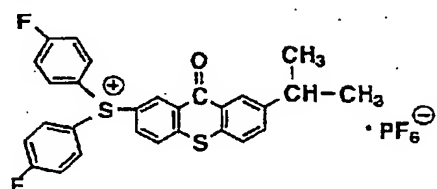
【化33】





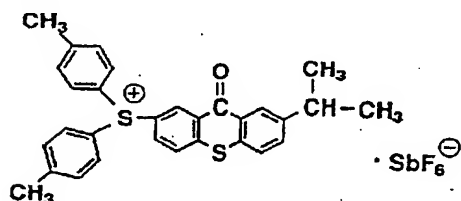
【0071】

【化44】



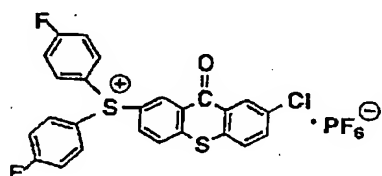
【0072】

【化45】



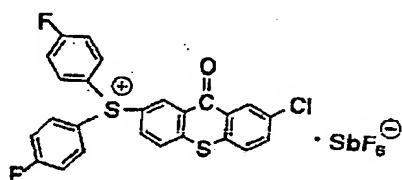
【0073】

【化46】



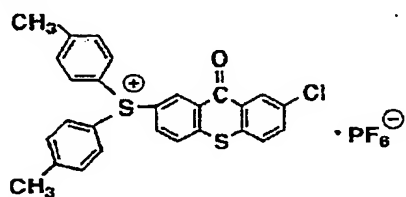
【0074】

【化47】



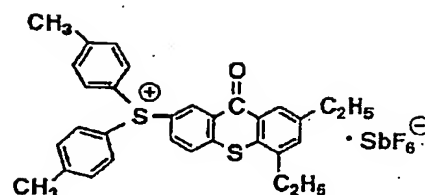
【0075】

【化48】



【0076】

【化49】



【0077】等のチオキサントン構造を有するスルホニウム塩を挙げることができる。これらのスルホニウム塩は顔料によって吸収されない波長の紫外線に対してかなりの感受性があるものであり、波長360nm～500nmの間の吸収がなかったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかったりあるいは、硬化が遅く問題となる。本発明で使用する(B)成分の波長360nm～500nmの間の最大モル吸光係数は100以上で、好ましくは1000以上であり、特に好ましくは2000以上である。

【0078】本発明では、任意成分として顔料(C)を使用する。顔料(C)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、L-クレットC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。

【0079】本発明の組成物には必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。例えば、(A)成分以外のカチオン重合性物質や(メタ)アクリレート化合物等を挙げることができる。カチオン重合性物質の具体例としては、例えば、エポキシ基を有する化合物(例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-[3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ]シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン等の脂環式エポキシ化合物、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールアロバントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ化合物等のグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。)ビニルエーテル化合物(例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、フェノール・ノボラックポリビニルエーテル等が挙げられる。)等を挙げることができる。

【0080】(メタ)アクリレート化合物の具体例とし

